

## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 09-003283  
 (43)Date of publication of application : 07.01.1997

---

(51)Int.Cl. C08L 25/08  
 C08F 2/48  
 C08F299/00  
 C08K 3/08  
 C08L 35/00  
 H01B 1/22

---

(21)Application number : 07-172982 (71)Applicant : NIPPON KAYAKU CO LTD  
 (22)Date of filing : 16.06.1995 (72)Inventor : HINOKUCHI KAZUHIKO  
 YOKOSHIMA MINORU

---

## (54) CONDUCTOR PASTE COMPOSITION AND ITS CURED MATERIAL

## (57)Abstract:

PURPOSE: To obtain the subject composition comprising a specific reaction product, a diluent, a photopolymerization initiator and conductor powder, excellent in developing properties in formation of a circuit pattern by ultraviolet rays and in pattern accuracy after development, low in the resistance value of the circuit pattern and excellent in adhesivity.

CONSTITUTION: This conductor paste composition comprises (A) a reaction product of a copolymer of styrene and maleic anhydride and an OH-containing mono(meth)acrylate such as 2-hydroxyethyl (meth)acrylate, 2-hydroxypropyl (meth) acrylate, etc., (B) a diluent such as ethyl (meth)acrylate, an ( $\alpha$ -alkyl) styrene, etc., (C) a photopolymerization initiator such as 2,4-diethylthioxanthone, benzylidemethylketal, etc., and (D) conductor powder such as copper powder, silver powder, palladium powder, etc.

## LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

**THIS PAGE BLANK (USPTO)**

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平9-3283

(43) 公開日 平成9年(1997)1月7日

(51) Int.Cl. <sup>6</sup>	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
C 08 L 25/08	K F V		C 08 L 25/08	K F V
C 08 F 2/48	M C T		C 08 F 2/48	M C T
299/00	M R N		299/00	M R N
C 08 K 3/08			C 08 K 3/08	
C 08 L 35/00	L H S		C 08 L 35/00	L H S

審査請求 未請求 請求項の数2 FD (全4頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願平7-172982

(22) 出願日 平成7年(1995)6月16日

(71) 出願人 000004086

日本化薬株式会社

東京都千代田区富士見1丁目11番2号

(72) 発明者 橋之口 和彦

埼玉県川口市朝日1-17-2

(72) 発明者 横島 実

茨城県取手市井野2291

(54) 【発明の名称】導体ペースト組成物及びその硬化物

(57) 【要約】

【目的】希アルカリ水溶液での現像ができ、パターン精度が良好で、形成された回路パターンの抵抗値が低く、密着性に優れた導体ペースト組成物を提供する。

【構成】スチレンと無水マレイン酸の共重合物(a)と水酸基含有モノ(メタ)アクリレート(b)の反応物(A)、希釀剤(B)、光重合開始剤(C)及び導体粉(D)を含有することを特徴とする導体ペースト組成物及びその効果物。

## 【特許請求の範囲】

## 【請求項1】スチレンと無水マレイン酸の共重合物

(a) と水酸基含有モノ(メタ)アクリレート(b)の反応物(A)、希釈剤(B)、光重合開始剤(C)及び導体粉(D)を含有することを特徴とする導体ペースト組成物。

## 【請求項2】請求項1記載の組成物の硬化物。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【産業上の利用分野】本発明は、回路製造工程などにおいて好適に用いられ、紫外線による露光および弱アルカリ水溶液による現像後に、400～1000°Cで焼成することにより導電性の良好な回路を形成する導体ペースト組成物及びその硬化物に関する。

## 【0002】

【従来の技術】従来より導体ペースト(銅粉、銀粉などの導電物質をペースト状にしたもの)としては、印刷方式、例えばスクリーン印刷等により回路パターンを印刷し、次いで焼成することにより回路を形成するもの知られている。しかし、これらは近年の、回路基板の小型化、より高密度のパターン形成には対応できない。

## 【0003】

【発明が解決しようとする課題】本発明は、上記の欠点を改良し、細密なパターン作成が可能で、紫外線で硬化後、弱アルカリ水溶液で現像し、回路パターンを形成し、焼成後、優れた導電性を有する回路を形成する。導体ペースト組成物及びその硬化物を提供する。

【課題を解決するための手段】本発明は、スチレンと無水マレイン酸の共重合物(a)と水酸基含有モノ(メタ)アクリレート(b)の反応物(A)、希釈剤(B)、光重合開始剤(C)及び導体粉(D)を含有することを特徴とする導体ペースト組成物及びその組成物に関する。

【0004】以下本発明を詳細に説明する。本発明で用いるスチレンと無水マレイン酸の共重合物(a)と水酸基含有モノ(メタ)アクリレート(b)の反応物(A)は、(a)成分と(b)成分を反応させることにより得ることができる。スチレンと無水マレイン酸の共重合物(a)は市場より容易に入手することができる。例えば、Elf Atochem North America, Inc. 製 SMA Resin, SMA-1000, SMA-2000, SMA-3000等を挙げることができる。水酸基含有モノ(メタ)アクリレート(b)の具体例としては、例えば2-ヒドロキシエチル(メタ)アクリレート、2-ヒドロキシプロピル(メタ)アクリレート、1,4-ブタンジオールモノ(メタ)アクリレート等を挙げることができる。共重合物(a)中の無水物基1当量に対して水酸基含有モノ(メタ)アクリレート(b)の水酸基0.5～2当量を反応させるのが好ましく、反応時に、希釈剤として、エチルメチルケトン、シクロヘキサン等のケトン類、トルエン、キシレン、テ

トラメチルベンゼンなどの芳香族、炭化水素類、ジプロピレングリコールジメチルエーテル、ジプロピレングリコールジエチルエーテルなどのグリコールエーテル類、酢酸エチル、酢酸ブチル、ブチルセロソルブアセテート、カルビトールアセテートなどのエステル類、オクタン、デカンなどの脂肪族炭化水素、石油エーテル、石油ナフサ、水添石油ナフサ、ソルベントナフサなどの石油系溶剤等の有機溶剤類又はカルビトール(メタ)アクリレート、フェノキシエチル(メタ)アクリレート、2-ヒドロキシエチル(メタ)アクリレート、ポリエチレングリコールジ(メタ)アクリレート、グリセリンポリブロボキシトリ(メタ)アクリレート、等の反応性单量体類を使用するのが好ましい。更に、反応を促進するために触媒(例えは、トリエチルアミン、ベンジルジメチルアミン、トリフェニルホスフィン、トリフェニルスチビン等)を使用することが好ましく、該触媒の使用量は、反応原料混合物に対して好ましくは0.1～10重量%である。反応中の重合を防止するために、重合防止剤(例えは、ハイドロキノン、メチルハイドロキノン、ハイドロキノンモノメチルエーテル、カテコール、ピロガロール等)を使用するのが好ましく、その使用量は、反応原料混合物に対して、好ましくは0.01～1重量%である。反応温度は、好ましくは60～150°Cである。又、反応時間は好ましくは5～30時間である。このようにして反応物(A)を得ることができる。(B)成分の具体例としては、例えは、エチル(メタ)アクリレート、ブチル(メタ)アクリレート、2-ヒドロキシ(メタ)アクリレート、2-ヒドロキシプロピル(メタ)アクリレート、スチレン、α-アルキルスチレン、カルビトロル(メタ)アクリレート、(メタ)アクリル酸などのモノ(メタ)アクリレート類、エチレングリコールジ(メタ)アクリレート、ポリエチレングリコールジ(メタ)アクリレート、トリメチロールプロパントリ(メタ)アクリレート、トリメチロールプロパンポリブロボキシトリ(メタ)アクリレート、トリメチロールプロパントリエチキシトリ(メタ)アクリレート、グリセリンポリブロボキシトリ(メタ)アクリレート、ペンタエリスリトールトリ(メタ)アクリレート、ジトリメチロールプロパンテトラ(メタ)アクリレート、ペンタエリスリトールポリブロボキシテトラ(メタ)アクリレート等の多官能(メタ)アクリレート等の反応性希釈剤(B-1)、エチレングリコールモノアルキルエーテル類、ジエチレングリコールモノアルキルエーテル類、エチレングリコールジアルキルエーテル類、ジエチレングリコールジアルキルエーテル類、エチレングリコールモノアルキルエーテルアセテート類、ジエチレングリコールモノアルキルエーテルアセテート類、アセトン、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトンなどのケトン類、酢酸エチル、酢酸ブチルなどのエステル類、トルエン、キシレンなどの芳香族炭化水素類、ソルベントナフ

サ類等の有機溶剤類（B-2）等を挙げることができる。

【0005】（C）成分の具体例としては、例えば、2,4-ジエチルチオキサントン、2-クロロチオキサントン、イソプロピルチオキサントン、2-メチル-1-[4-(メチルチオ)フェニル]-2-モルフォリノプロパン-1,2-ベンジル-2-ジメチルアミノ-1-(4-モルフォリノフェニル)-1-ブタノン、4-ベンゾイル4'-メチルジフェニルスルフィド、2,4,6-トリメチルベンゾイルジフェニルホスフィンオキシド、ミヒラーズケトン、ベンジルジメチルケタールを挙げることができる。又、これら光重合開始剤（C）とアミン類などの光重合促進剤との併用することもできる。アミン類などの光重合促進剤としては、例えば、2-ジメチルアミノエチルベンゾエート、ジメチルアミノアセトフェノン、p-ジメチルアミノ安息香酸エチル、p-ジメチルアミノ安息香酸イソアミルなどを挙げることができる。

【0006】（D）成分の具体例としては、好ましくは粒径が10μm以下の銅粉、銀粉、パラジュウム粉、銀とパラジュウムの混合粉、表面処理された金粉、銀粉、酸化ルテニウムその他等を挙げることができる。

【0007】本発明の導体ペースト組成物は、（A）（B：B-1、B-2）（C）及び（D）成分を、溶解、混合、混練することにより調製することができる。本発明の導体ペースト組成物中、各成分の使用割合は以下のようにすることができる（%は重量%）。

（A）成分+（B-1）成分+（C）成分を合計した使用量は組成物に対し5～25%が好ましく、特に好ましくは、8～30%であり、（D）成分は、50～95%が好ましく、特に好ましくは、70～92%である。又、（A）+（B-1）+（C）の合計の量の中に占める各成分の好ましい、使用量は以下のようになる。すなわち（A）成分の使用量は、50～90%、（B-1）成分の使用量は、6～45%、（C）成分の使用量は、5～30%である。有機溶剤（B-2）の使用量は、本説明の組成物を使用するために適当な粘度調整などの目的のために任意の割合で使用することができる。

【0008】本発明の導体ペースト組成物には、その性能を阻害しない範囲で、レベリング剤、消泡剤、重合抑制剤、ワックス類、非反応性ポリマー、あるいはエポキシ（メタ）アクリレート、ウレタン（メタ）アクリレート、ポリエステル（メタ）アクリレート、エポキシ（メタ）アクリレートと多塩基酸無水物の反応物等を使用することもできる。本発明の導体ペースト組成物は、スクリーン印刷、ロールコート、カーテンフローコート、スプレーコートなどの方法によりガラス、セラミック基板等の基板上の全面に印刷塗布される。印刷塗布後、必要

に応じて遠赤外線または温風により50～80°C軽度にプリベークされ有機溶剤が除去され、回路部分だけが紫外線を通すようにしたネガマスクを用いて紫外線による露光が行なわれる。紫外線の露光量としては、500～5000mJ/cm<sup>2</sup>が好ましい。次に、炭酸ナトリウム水溶液、苛性ソーダ水溶液等の希アルカリ水溶液の現像液によりスプレーなどの手段で現像され、次いで400～1000°Cで焼成され回路基板が得られる。

#### 【0009】

【実施例】以下、実施例により本発明を説明する。例中、部とは重量部を、%とは重量%をそれぞれ表わす。

##### （反応物（A）の合成例）

###### 合成例1

SMA-1000 (Elf Atochen North America, Inc. 製、スチレンと無水マレイン酸の共重合物、酸価 480) 50.0部、2-ヒドロキシエチルアクリレート 272.9部、メチルハイドロキノン 0.6部、カルビトールアセテート 519.9部を仕込み、90°Cに加熱、攪拌し、反応混合物を溶解した。次いで、反応液を冷却し、トリエチルアミン 6.4部を仕込み、90°Cに加熱し、約10時間反応し、酸価 (mgKOH/g) が 154 mgKOH/g の固体分の濃度 60% の反応物（A-1）を得た。

###### 【0010】合成例2

SMA-1000 (Elf Atochen North America, Inc. 製、スチレンと無水マレイン酸の共重合物、酸価 480) 50.0部、1,4-ブタンジオールモノアクリレート 339部、メチルハイドロキノン 0.7部、カルビトールアセテート 564.5部を仕込み、90°Cに加熱、攪拌し、反応混合物を溶解した。次いで、反応液を冷却し、トリエチルアミン 7部を仕込み、90°Cに加熱し、約10時間反応し、酸価 (mgKOH/g) が 142 mgKOH/g の固体分の濃度 60% の反応物（A-2）を得た。

###### 【0011】実施例1～4

表1に示す組成にしたがって導体ペースト組成物を調製した。得られた導体ペースト組成物を 150 メッシュのポリエステル製スクリーン版を用いて、セラミック基板上の金面に膜厚 3.5 μm でスクリーン印刷し、80°Cで 30 分間プリベークした後、ネガフィルムを接触させ、超高压水銀灯により、露光量 3 J/cm<sup>2</sup> を照射し、次いで未露光部を 1.0% 水酸化ナトリウム水溶液（液温 30°C）を用いてスプレー圧 3 kg/cm<sup>2</sup> で 1 分間、現像した。現像性及び現像後のパターンの状態を評価した。現像後、N<sub>2</sub> ガス中 900°C で 10 分間焼成し回路を形成した。回路の導体抵抗値、セラミック基板への回路の密着性を評価した。

###### 【0012】

###### 【表1】

	1	2	3	4
合成例1で得た反応物 (A-1)	11.67		11.67	5.84
合成例2で得た反応物 (A-2)			11.67	5.83
KAYARAD PEG 400DA *1	1.32			1.32
KAYARAD T-2040 *2		1.32		
KAYARAD GPO-303 *3			1.32	
カルビトールアセテート	30	30	30	30
イルガキュア-969 *4	1	1	1	1
KAYACURE DETX-S *5	0.68	0.68	0.68	0.68
平均粒径 2.0 $\mu\text{m}$ の銅粉	40	40	40	40
現像性	○	○	○	○
現像後のパターンの状態	○	○	○	○
回路の導体抵抗値 (mΩ/□)	0.9	1.5	1.0	0.9
密着性	○	○	○	○

## 【0013】注)

\*1 KAYARAD PEG 400DA: 日本化薬(株) 製、ポリエチレングリコールジアクリレート。

\*2 KAYARAD T-2040: 日本化薬(株) 製、ジトリメチロールプロパンテトラプロポキシテトラアクリレート。

\*3 KAYARAD GPO-303: 日本化薬(株) 製、グリセリントリプロポキシトリアクリレート。

\*4 イルガキュア-369: チバ・ガイギー社製、光重合開始剤、2-ベンジル-2-ジメチルアミノ-1-(4-モルフォリノフェニル)-1-ブタノン。

\*5 KAYACURE DETX-S: 日本化薬(株) 製、光重合開始剤、2,4-ジエチルチオキサン。

## 【0014】試験方法及び評価方法

## (現像性)

下記の評価基準を使用した。

○・・・現像時、完全に現像できた。

△・・・現像時、わずかに残渣のあるもの。

×・・・現像時、現像されない部分がある。

## 【0015】(現像時のパターンの状態)

○・・・パターンは、正確に維持されている。

△・・・パターンの幅が細くなっている。

×・・・パターン部分の一部又は、全部が剥がれてい る。

## 【0016】(回路の導体抵抗値)

回路部分の抵抗を測定。(単位 mΩ/□)

【0017】(密着性) 回路部分に1mmのごばん目を100ヶ作りセロテープによりピーリング試験を行つた。ごばん目の剥離状態を観察し、次の基準で評価した。

○・・・100/100で剥れないもの

△・・・50/100~30/100

×・・・0/100~50/100

【0018】表1の評価結果から明らかなように、本発明の導体ペースト組成物及びその硬化物は、現像性に優れ、現像後のパターン精度が良好で、抵抗値が低く、密着性に優れている。

## 【0019】

【発明の効果】本発明の導体ペースト組成物は、パターンを形成したフィルムを通して選択的に紫外線により露光し、未露光部分を現像することによる回路パターンの形成において、現像性に優れ、現像後のパターン精度が良好で、形成された回路パターンの抵抗値が低く、密着性に優れたものである。

## フロントページの続き

(51) Int. Cl. 6

H01B 1/22

識別記号 庁内整理番号

F I

H01B 1/22

技術表示箇所

A